

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-230991

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/3205

H 0 1 L 21/ 88

M

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平6-19749

(22) 出願日

平成6年(1994)2月17日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(71) 出願人 000237617

富士通ヴィエルエスアイ株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1844番2

(72) 発明者 前田 ひとみ

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 大場 隆之

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 有我 軍一郎

最終頁に続く

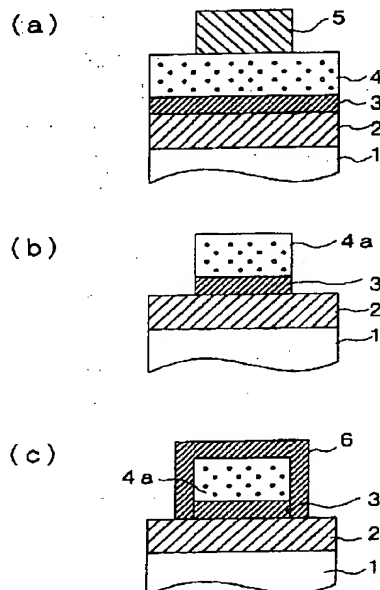
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 Cu合金膜表面に低温で窒化物膜を形成することができ、熱による配線ダメージを生じ難くすることができる等、素子特性の劣化を抑えることができる。

【構成】 半導体基板1上にCu合金膜4を形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板1上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu合金膜4表面に窒化物膜6を形成する工程とを含む。

本発明に係る半導体装置の製造方法を示す図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板(1)上にCu合金膜(4)を形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板(1)上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu合金膜(4)表面に窒化物膜(6)を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】前記窒化物膜(6)の形成工程では、前記Cu合金膜(4)中に含まれる添加元素を前記Cu合金膜(4)表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】前記半導体基板(1)と前記Cu合金膜(4)間に、前記Cu合金膜(4)のCuの酸化と拡散を防止する膜(3)を形成することを特徴とする請求項1、2記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】前記Cu酸化拡散防止膜は、前記半導体基板(1)と前記Cu合金膜(4)との密着性を向上させるものであることを特徴とする請求項3記載の半導体装置の製造方法。

【請求項5】前記Cu酸化拡散防止膜(3)は、高熔点金属又は高熔点金属化合物からなることを特徴とする請求項3、4記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】半導体基板(1)上に窒化膜形成用元素含有膜(3)及びCu膜(4)を順次形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板(1)上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu膜(4)表面に窒化物膜(6)を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記窒化膜形成用元素含有膜(3)に含まれる窒化膜形成用元素を前記Cu膜(4)表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とする請求項6記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】半導体基板(1)上に窒化膜形成用元素含有膜(3)及び窒化膜形成用元素含有Cu合金膜(4)を順次形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板(1)上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu合金膜(4)表面に窒化物膜(6)を形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】前記窒化膜形成用元素含有膜(3)及び前記Cu合金膜(4)に含まれる窒化膜形成用元素を前記Cu合金膜(4)表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とする請求項8記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】前記ヒドラジン化合物は、ジメチルヒドラジン、メチルヒドラジンのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至9記載の半導体装置の製

造方法。

【請求項11】前記アミド化合物は、ジエチルアミン、ジメチルアミンのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至10記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】前記アジド化合物は、ジエチルアジド、ジメチルアジドのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至11記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】前記窒素環状化合物は、トリアジン、エチルアミン、ピロールのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至12記載の半導体装置の製造方法。

【請求項14】前記高熔点金属は、Ti、Ta、W、Mo及びNbのうち1種であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】前記高熔点金属化合物は、TiN、NbN、MoNのうち1種であることを特徴とする請求項5記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】前記窒化膜形成用元素は、Cu中の拡散が速く、かつ容易に窒化物を形成する元素であることを特徴とする請求項1乃至15記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】前記窒化膜形成用元素は、Ti、Nb、Moのうち1種であることを特徴とする請求項16記載の半導体装置の製造方法。

【請求項18】前記窒化方法は、熱、プラズマ及び光のうち少なくとも1つを用いることを特徴とする請求項1乃至17記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造方法に係り、詳しくは、Cu配線の表面の安定化及び拡散防止技術に適用することができ、特に、Cu合金膜表面に低温で窒化物膜を形成することができ、熱による配線ダメージを生じ難くすることができる等、素子特性の劣化を抑えることができる半導体装置の製造方法に関する。

【0002】近年、LSIの高集積化に伴う配線の微細化によってAL配線にエレクトロマイグレーション及びストレスマイグレーション等の障害が起こっている。このため、次代の配線材料としてエレクトロマイグレーション耐性及びストレスマイグレーション耐性に優れ、しかも低抵抗であるCuが使用されるようになってきている。しかしながら、CuはSiやSiO<sub>2</sub>に拡散し易く、酸化され易いという欠点を有しており、半導体プロセスにおいては、取り扱い難い配線材料となっている。そこで、そのCu表面の安定化及び拡散防止を実現することができる半導体装置の製造方法が要求されている。

## 【0003】

【従来の技術】一般に、Cuはエレクトロマイグレーション耐性及びストレスマイグレーション耐性に優れ、しかも低抵抗であるため、次世代の配線材料として使用さ

3

れるようになってきている。しかしながら、Cuは酸化し易いため、エッチングした後数時間大気中に放置しただけでその表面が酸化してしまう他、プロセス中にかかる熱によってSiやSiO<sub>2</sub>と簡単に反応してしまい、その優れた特性が損なわれてしまうという問題が生じている。仮に、酸化が生じていない場合においても、カバ一膜との界面で反応して徐々に酸化したり、拡散したりして、結局上記と同様の問題が生じている。

【0004】そこで、拡散と酸化を防止する安定な膜でCu配線の表面(周囲)を被覆する方法が検討されている。このCu配線を被覆する方法には、まずCu合金で配線を形成し、N<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>の雰囲気中で550~800℃の高温でアニールを行い、Cu合金中の添加元素をCu表面に拡散させて添加元素の窒化物を形成する方法が知られている。これについては、例えば、1989

PROCEEDINGS VLSI MULTILEVEL INTERCONNECTION CONFERENCE K. Hoshino, H. Yagi, and H. Tsuchikawa: "TiN-ENCAPSULIZED COPPER INTERCONNECTS FOR ULSI APPLICATIONS"や、Appl. Phys. Lett. 60(24), 15 June 1992 Jian Li and J. W. Mayer, Y. Shacham-Diamand, E. G. Colgan: "Formation of TiN-encapsulated copper structures in a NH<sub>3</sub> ambient"等の文献で報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したように、従来の半導体装置の製造方法では、Cu合金配線表面に窒化物膜を形成する際、550~800℃もの高温でアニールしていたため、Cu合金配線や他の配線に熱によるダメージを生じ易く、配線のコンタクト抵抗やバリア性が劣化し易い他、ジャンクションリークも生じ易く、素子特性が劣化し易いという問題があった。

【0006】例えば上記の如く、窒化物膜のバリア性が劣化すると、Cu合金配線表面がSiやSiO<sub>2</sub>等と反応して、Cu合金配線の内部まで酸化が進行してしまい、長所であるCu合金配線の優れた特性が損なわれてしまうことがあった。そこで、本発明は、Cu合金膜表面に低温で窒化物膜を形成することができ、熱による配線ダメージを生じ難くすることができる等、素子特性の劣化を抑えることができる半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、半導体基板上にCu合金膜を形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして

4

該基板上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu合金膜表面に窒化物膜を形成する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0008】請求項2記載の発明は、上記請求項1記載の発明において、前記窒化物膜の形成工程では、前記Cu合金膜中に含まれる添加元素を前記Cu合金膜表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とするものである。請求項3記載の発明は、上記請求項1、2記載の発明において、前記半導体基板と前記Cu合金膜間に、前記Cu合金膜のCuの酸化と拡散を防止する膜を形成することを特徴とするものである。

【0009】請求項4記載の発明は、上記請求項3記載の発明において、前記Cu酸化拡散防止膜は、前記半導体基板と前記Cu合金膜との密着性を向上させるものであることを特徴とするものである。請求項5記載の発明は、上記請求項3、4記載の発明において、前記Cu酸化拡散防止膜は、高融点金属又は高融点金属化合物からなることを特徴とするものである。

【0010】請求項6記載の発明は、半導体基板上に窒化物膜形成用元素含有膜及びCu膜を順次形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu膜表面に窒化物膜を形成する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0011】請求項7記載の発明は、上記請求項6記載の発明において、前記窒化物膜形成用元素含有膜に含まれる窒化物膜形成用元素を前記Cu膜表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とするものである。請求項8記載の発明は、半導体基板上に窒化物膜形成用元素含有膜及び窒化物膜形成用元素含有Cu合金膜を順次形成する工程と、次いで、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも一つをソースガスとして該基板上に供給し、基板温度を上げることによって、該Cu合金膜表面に窒化物膜を形成する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0012】請求項9記載の発明は、上記請求項8記載の発明において、前記窒化物膜形成用元素含有膜及び前記Cu合金膜に含まれる窒化物膜形成用元素を前記Cu合金膜表面に拡散させ、該元素を窒化することを特徴とするものである。請求項10記載の発明は、上記請求項1乃至9記載の発明において、前記ヒドラジン化合物は、ジメチルヒドラジン、メチルヒドラジンのうち少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0013】請求項11記載の発明は、上記請求項1乃至10記載の発明において、前記アミド化合物は、ジエチルアミン、ジメチルアミンのうち少なくとも1種であることを特徴とするものである。請求項12記載の発明は、上記請求項1乃至11記載の発明において、前記アジド化合物は、ジエチルアジド、ジメチルアジドのうち

5

少なくとも1種であることを特徴とするものである。

【0014】請求項13記載の発明は、上記請求項1乃至12記載の発明において、前記窒素環状化合物は、トリアジン、エチルアミン、ピロールのうち少なくとも1種であることを特徴とするものである。請求項14記載の発明は、上記請求項5記載の発明において、前記高融点金属は、Ti、Ta、W、Mo及びNbのうち1種であることを特徴とするものである。

【0015】請求項15記載の発明は、上記請求項5記載の発明において、前記高融点金属化合物は、TiN、NbN、MoNのうち1種であることを特徴とするものである。請求項16記載の発明は、上記請求項1乃至15記載の発明において、前記窒化膜形成用元素は、Cu中の拡散が速く、かつ容易に窒化物を形成する元素であることを特徴とするものである。

【0016】請求項17記載の発明は、上記請求項1乃至16記載の発明において、前記窒化膜形成用元素は、Ti、Nb、Moのうち1種であることを特徴とするものである。請求項18記載の発明は、上記請求項1乃至17記載の発明において、前記窒化方法は、熱、プラズマ及び光のうち少なくとも1つを用いることを特徴とするものである。

【0017】

【作用】N<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>雰囲気中で熱をかけてCu合金配線表面に窒化物膜を形成する従来の方法では、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>が極めて安定な分子構造を取っているため、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>からNを解離させるのは550～800℃もの高温熱処理を加えなければならないため、上記のような問題が生じてしまう。そこで、本発明者等は、鋭意検討した結果、低温で化合物からNを解離することができるソースガスをを用いればよいことに着目し、ヒドラジン化合物、アジド化合物、アジド化合物、窒素環状化合物をソースガスとして、基板温度を上げてTi等を含有させたCu合金膜表面の窒化を行ったところ、基板温度350℃程度と従来の550～800℃よりも著しく低温でCu合金膜面にTiN等のCuの酸化、拡散防止用の窒化物膜を形成することができ、熱による配線ダメージを生じ難くすることができる等、素子特性の劣化を抑えることができた。以下、具体的に図面を用いて説明する。

【0018】図1は本発明に係る半導体装置の製造方法を示す図である。まず、図1(a)に示す如く、基板1上に層間絶縁膜2を形成し、層間絶縁膜2上に高融点金属又は高融点金属化合物膜3を形成し、高融点金属又は高融点金属化合物膜3上にCu合金膜4を形成した後、配線マスク5を形成する。次に、配線マスク5を用い、反応性イオンエッチングによりCu合金膜4をエッチングしてCu合金配線4aを形成した後、配線マスク5を剥離する(図1(b))。次に、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物、窒素環状化合物のうち、少なくとも1つをソースガスとして用い、熱窒化、プラズ

6

マ窒化及び光窒化等を行うことによって、Cu合金配線4aに含まれるTi等をCu合金配線4a表面に拡散させ、表面に拡散させたTi等を窒化してCu合金配線4a表面にTiN等の窒化物膜6を形成する(図1(c))。

【0019】本発明では、上記のソースガスからNを解離させて窒化反応させなければならないので、窒化の際には、従来と同様基板温度を上げるが、その温度は従来のN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>でアニールする時のように基板温度を550～800℃と高温にする必要はなく、熱窒化の場合には、基板温度を350℃前後、プラズマ、光窒化の場合には基板温度を100℃位からと低温で済ませることができる。これにより、従来のような高温処理で発生する問題を解決することができる。

【0020】前述の如く、窒化処理を行うと、Cu合金配線4a中に含まれるTi等の添加元素が配線表面に拡散して行き、そこでN<sub>2</sub>と反応してTiN等の窒化物膜6を形成する。この時、Cu合金配線4aは、添加元素が拡散されてしまうため、殆どCu膜に近い状態になる。本発明によれば、窒化物膜6はCu合金配線4aの表面を覆い、Cuの酸化、及び窒化物膜6上に形成されるSi、SiO<sub>2</sub>等の膜との拡散を防ぐことができる。他、層間絶縁膜2とCu合金配線4aのCuの界面に高融点金属又は高融点金属化合物膜3を形成するため、Cu合金配線4aの層間絶縁膜2との反応も防ぐことができる。

【0021】また、本発明では、Cu合金配線4a中の添加元素が配線表面へ拡散して窒化物膜6を形成すると、拡散後のCu合金配線4aは、拡散前のCu合金配線4aよりも低抵抗にすることができる。これについては、図2に示す如く、CH<sub>3</sub>HNNH<sub>2</sub>(ジメチルヒドラジン)をソースガスに用いた本発明とHeをソースガスに用いた比較例における、Cu-10%Ti配線の熱窒化前後の抵抗変化結果から判るように、本発明の方が比較例よりも熱窒化後の配線の抵抗が著しく下がっている。これから、本発明の方が比較例よりも熱窒化後、Tiがより拡散して窒化したことを証明している。なお、この図2では、配線構造にCu-10%Ti(800nm)/SiO<sub>2</sub>(400nm)を用いた場合の結果である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。本実施例を図1を用いて説明する。まず、CVD法等により基板1上に膜厚400nm程度の層間絶縁膜2を形成する。この時、絶縁膜2には、例えばSiO<sub>2</sub>やPSG、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を用いる。その後、スパッタ法等により層間絶縁膜2上にTiN等の高融点金属化合物膜3を膜厚50nm程度形成する。この時、スパッタは、例えば3.8mTorr、Ar/N<sub>2</sub>雰囲気、Power 4KWの条件下で行う。次に、スパッタ法等により

7

TiN高融点金属化合物膜3上にCu-10%Ti等からなるCu合金膜4を膜厚800nm程度形成する。この時、スパッタは、例えば7.2mTorr、Ar雰囲気、Power 4KWの条件下で行う。なお、本実施例では、CuにTiを添加した合金膜を一例として使用したが、本発明はこれに限定されるものではなく、Cu中の拡散速度が速く、かつ窒化物を容易に形成するものであれば他の元素でもよく、例えばNb等でも構わない。次に、形成したCu-10%TiからなるCu合金膜4上に配線マスク5を形成するために、SiO<sub>2</sub>膜やSiN膜等を形成する。本実施例では、例えばバイアスECR-CVD-SiO<sub>2</sub>膜400nmを形成する。なお、成膜方法は、P-CVDで形成しても構わない。このSiO<sub>2</sub>膜成膜後、通常のプロセスでSiO<sub>2</sub>膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてSiO<sub>2</sub>膜をエッチングして配線マスク5を形成した後、レジストパターンを剥離する(図1(a))。

【0023】次に、配線マスク5を用い、反応性イオンエッチングによりCu合金膜4をエッチングしてCu合金配線4aを形成する。この時、エッチングは、例えば基板温度250℃、SiCl<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の混合ガス、 $2.6 \times 10^{-2}$ Torrの条件下で、高周波電力400Wを印加してエッチングを行う。この後、配線マスク5を剥離する(図1(b))。

【0024】この後、CH<sub>3</sub>HNNH<sub>2</sub>(ジメチルヒドラジン)10sccm、He 100sccm、1Torrの条件下で、基板温度を350℃に上げ、15分間の熱処理を行う。この熱処理によって、Cu-10%TiからなるCu合金配線4a中のTiが配線表面に拡散して行き、そこで雰囲気中のN<sub>2</sub>と反応してTiの窒化物であるTiN膜6を形成する(図1(c))。この時、Cu合金配線4a中のTiは殆どが表面に拡散してしまうので、配線4aはほぼCu単体に近い状態になる。Tiの拡散は、図2で前述したように、その比抵抗が下がることから判るし、図3~図5に示す如く、表面の深さ方向元素分析(AES)を用いてCu合金配線4aの表面層の深さ方向元素分布を調査した結果からも判る。ここで、図3は堆積後のCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示しており、図4は本発明のジメチルヒドラジン処理(500℃、15分、1Torr)したCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示しており、図5は比較例のHe処理(500℃、15分、1Torr)したCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示している。このように、本実施例では、Cu配線4aの周囲をTiN高融点金属化合物膜3及びTiN窒化物膜6で囲んだ配線構造を形成することができるため、Cu配線4aのCuを酸化され難くするとともに、絶縁膜2や窒化物膜6

8

上に形成される絶縁膜と反応したり、その中に拡散したりし難くすることができる。

【0025】また、本実施例では、エッチングも窒化もかなり低温で行うことができるため、熱処理による配線ダメージとして考えられるコンタクト不良やバリア性の不良、ジャンクションリークを防ぐことができる他、配線4a及び窒化物膜6をカバーする絶縁膜も低温で形成することができる、例えばPSG、P-SiO<sub>2</sub>、スパッタSiO<sub>2</sub>を使えば、トータルのプロセスで低温化することができる。

【0026】なお、上記実施例では、Cu合金配線4aの窒化処理のソースガスにジメチルヒドラジン等のヒドラジン化合物を用いる場合について説明したが、ジエチルアミン等のアミド化合物、ジエチルアジド等のアジド化合物、トリアジン等の窒素環状化合物を用いてもよく、要は、ヒドラジン化合物、アミド化合物、アジド化合物及び窒素環状化合物のうち少なくとも1つを用いばよい。

【0027】上記実施例は、Ti等を含有させたCu合金膜4中のTi等を拡散させて、TiN等の窒化物膜6を形成する場合について説明したが、窒化膜形成用元素を含有しないCu膜の下にTi等の窒化膜形成用元素含有膜を形成して、この窒化膜形成用元素含有膜からTi等をCu膜を介してCu膜表面にまで拡散させてTiN等の窒化物膜6を形成するように構成してもよい。また、窒化膜形成用元素を含有するCu合金膜4下に窒化膜形成用元素含有膜を形成し、この両方の膜からTi等の窒化膜形成用元素をCu合金配線4aの表面に拡散させてTiN等の窒化物膜6を形成するように構成してもよい。

【0028】上記実施例は、Cu合金膜4下にTiNからなる高融点金属化合物膜3を形成したが、Ti、Ta、W、Mo、Nb等の高融点金属膜を形成してもよい。また、窒化物膜6形成用元素には、Tiを用いたが、Cu中の拡散が速く、かつ容易に窒化物膜6を形成する元素が好ましく、Nb、Mo等でもよい。また、窒化方法には、熱窒化法を用いたが、プラズマ窒化法や光窒化法等を用いてもよく、これらを適宜組み合わせてもよい。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、Cu合金配線表面に低温で窒化物膜を形成することができ、熱による配線ダメージを生じ難くすることができる等、素子特性の劣化を抑えることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半導体装置の製造方法を示す図である。

【図2】ソースガスにジメチルヒドラジンを用いた本発明とHeをソースガスに用いた比較例におけるCu合金配線のアニール前後の抵抗変化を示す図である。

【図3】堆積後のCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示す図である。

【図4】本発明のジメチルヒドラジン処理したCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示す図である。

【図5】比較例のHe処理したCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示す図である。

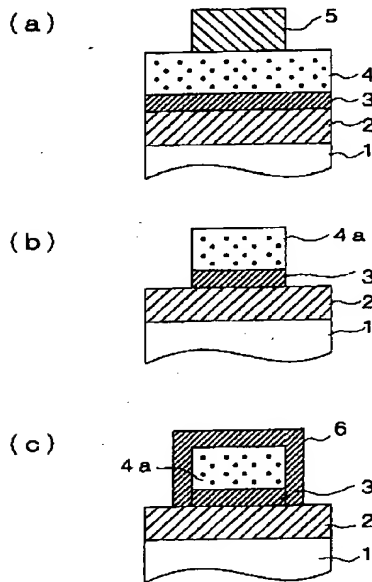
# 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間絶縁膜
- 3 高融点金属又は高融点金属化合物膜
- 4 Cu合金膜
- 4 a Cu合金配線
- 5 配線マスク
- 6 窒化物膜

【図1】

【図2】

本発明に係る半導体装置の製造方法を示す図



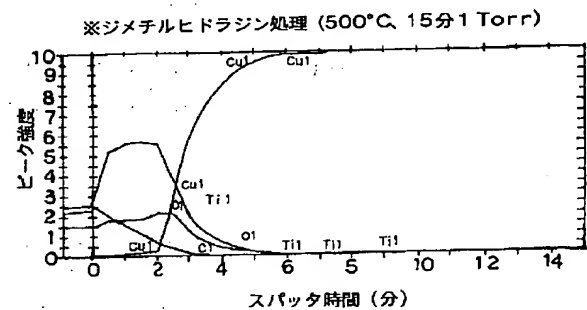
ソースガスにジメチルヒドラジンを用いた本発明とHeをソースガスに用いた比較例におけるCu合金配線のアニール前後の抵抗変化を示す図

本発明・比較例	アニール条件	推積後でアニール前	アニール後
本発明	CH <sub>3</sub> NNH <sub>2</sub> : 10sccm 500°C 15min	74μΩ・cm	2μΩ・cm
比較例	He: 100sccm 500°C 15min	74μΩ・cm	9.6μΩ・cm

※配線構造Cu-10%Ti (800nm)/SiO<sub>2</sub> (400nm)

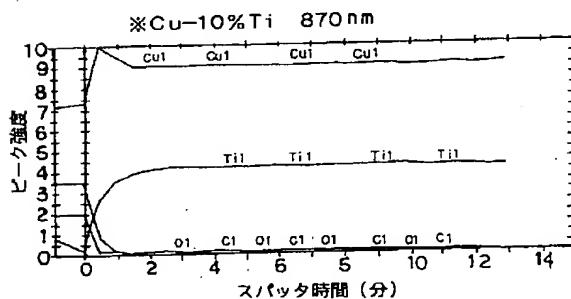
【図4】

本発明のジメチルヒドラジン処理したCu合金配線におけるAESにおける表面層の深さ方向元素分析結果を示す図



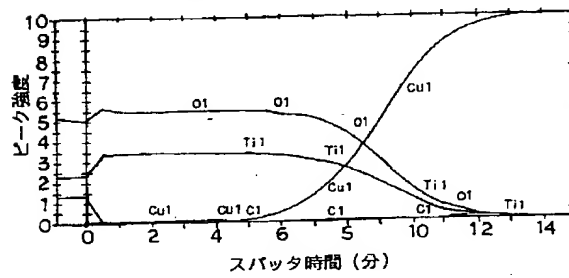
【図3】

推積後のCu合金配線におけるAESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示す図



【図5】

比較例のHe処理したCu合金配線における  
AESによる表面層の深さ方向元素分析結果を示す図  
※He処理 (500°C, 15分, 1 Torr)



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 克英  
愛知県春日井市高蔵寺町二丁目1844番2  
富士通ヴィエルエスアイ株式会社内



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07230991 A**(43) Date of publication of application: **29.08.95**

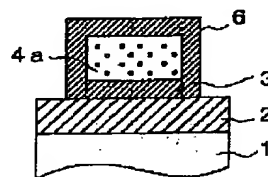
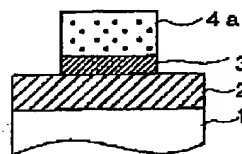
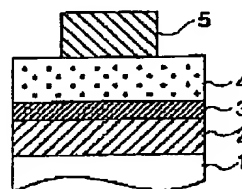
(51) Int. Cl.

**H01L 21/3205**(21) Application number: **06019749**(22) Date of filing: **17.02.94**(71) Applicant: **FUJITSU LTD FUJITSU VLSI LTD**(72) Inventor:  
**MAEDA HITOMI  
OBA TAKAYUKI  
ITO KATSUhide****(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a method of manufacturing a semiconductor device, wherein a nitride film can be formed on the surface of a Cu alloy film at a low temperature without deteriorating a device in characteristics due to thermal damage done to a wiring or the like.

**CONSTITUTION:** A first process wherein a Cu alloy film 4 is formed on a semiconductor substrate 1 and a second process wherein at least one out of hydrazine compound, amide compound, azide compound, and nitrogen cyclic compound is supplied onto the substrate 1 as source gas and the substrate 1 is raised in temperature for the formation of a nitride film 6 on the surface of the Cu alloy film 4 are provided.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO





\* NOTICES \*

特開平7-230991

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] In detail, it relates to the manufacture method of a semiconductor device, and this invention is applicable to stabilization of the front face of Cu wiring, and diffusion prevention technology, and especially, a nitride film can be formed in Cu alloy film front face at low temperature, and it relates to the manufacture method of a semiconductor device that degradation of that the wiring damage by heat can be made hard to produce etc. and an element property can be suppressed.

[0002] In recent years, obstacles, such as electromigration and a stress migration, are encountered in AL wiring by detailed-ization of the wiring accompanying high integration of LSI. For this reason, it excels in electromigration resistance and stress migration resistance as a coming wiring material, and Cu which is moreover low resistance is used increasingly. However, Cu is Si and SiO<sub>2</sub>. It is easy to be spread, has the fault of being easy to oxidize, and has become the wiring material which is hard to deal with it in the semiconductor process. Then, the manufacture method of a semiconductor device that the stabilization and diffusion prevention on the front face of Cu are realizable is demanded.

[0003]

[Description of the Prior Art] Generally, Cu is excellent in electromigration resistance and stress migration resistance, and since it is moreover low resistance, it is increasingly used as a wiring material of the next generation. However, Cu is Si and SiO<sub>2</sub> by the heat which the front face oxidizes only by leaving it in several hour atmosphere after \*\*\*\*\*ing since it is easy to oxidize, and also starts into a process. It reacted simply and the problem that the outstanding property will be spoiled has arisen. Temporarily, when oxidization has not arisen, it reacted by the interface with a covering film, and it oxidized gradually, or it was spread, and the same problem as the above has arisen after all.

[0004] Then, the method of covering the front face (circumference) of Cu wiring with the stable film which prevents diffusion and oxidization is examined. Wiring is first formed in the method of covering this Cu wiring with Cu alloy, and it is N<sub>2</sub>. Or NH<sub>3</sub> Annealing is performed at the elevated temperature of 550-800 degrees C in atmosphere, and the method of making Cu front face diffuse the alloying element in Cu alloy, and forming the nitride of an alloying element is learned. About this, for example 1989 PROCEEDINGS VLSI MULTILEVEL INTERCONNECTION CONFERENCE KHoshino, H.Yagi, and H.Tsuchikawa: "TiN-ENCAPSULIZED COPPER INTERCONNECTS FOR ULSI APPLICATIONS", Appl.Phys.Lett.60(24), 15 June 1992 Jian Li and J.W.Mayer, Y.Shacham-Diamand, E.G.Colgan: "Formation of TiN-encapsulated copper structures in a NH<sub>3</sub> It is reported by reference, such as ambient."

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the manufacture method of the conventional semiconductor device, as described above, when forming a nitride film in Cu alloy wiring front face, since it was annealing at the elevated temperature of no less than 550-800 degrees C, are easy to produce the damage by heat in Cu alloy wiring or other wiring, and contact resistance and barrier property of wiring tended to deteriorate, and also it was easy to

produce junction leak and the problem that an element property tends to deteriorate was. [0006] if the barrier property of a nitride film deteriorates like the above — Cu alloy wiring front face — Si and SiO<sub>2</sub> etc. — it reacted, oxidization advanced to the interior of Cu alloy wiring, and the property which was excellent in Cu alloy wiring which is the advantage might be spoiled. Then, this invention can form a nitride film in Cu alloy film front face at low temperature, and aims at offering the manufacture method of a semiconductor device that degradation of that the wiring damage by heat can be made hard to produce etc. and an element property can be suppressed.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Invention according to claim 1 is characterized by including the process which forms Cu alloy film on a semiconductor substrate, and the process which forms a nitride film in this Cu alloy film front face by supplying on this substrate subsequently by making at least one of a hydrazine compound, an amide compound, an azide compound, and nitrogen ring compounds into source gas, and raising substrate temperature.

[0008] In invention of the claim 1 above-mentioned publication, at the formation process of the aforementioned nitride film, invention according to claim 2 makes the aforementioned Cu alloy film front face diffuse the alloying element contained in the aforementioned Cu alloy film, and is characterized by nitriding this element. Invention according to claim 3 is characterized by forming the film which prevents oxidization and diffusion of Cu of the aforementioned Cu alloy film between the aforementioned semiconductor substrate and the aforementioned Cu alloy film in invention of the above-mentioned claim 1 and two publications.

[0009] Invention according to claim 4 is characterized by the aforementioned Cu oxidization diffusion prevention film being what raises the adhesion of the aforementioned semiconductor substrate and the aforementioned Cu alloy film in invention of the claim 3 above-mentioned publication. As for the aforementioned Cu oxidization diffusion prevention film, invention according to claim 5 is characterized by the bird clapper from a refractory metal or high-melting point metallic compounds in invention of the above-mentioned claim 3 and four publications.

[0010] Invention according to claim 6 is characterized by including the process which forms the element content film for nitride formation, and Cu film one by one on a semiconductor substrate, and the process which forms a nitride film in this Cu film front face by supplying on this substrate subsequently by making at least one of a hydrazine compound, an amide compound, an azide compound, and nitrogen ring compounds into source gas, and raising substrate temperature.

[0011] In invention of the claim 6 above-mentioned publication, invention according to claim 7 makes the aforementioned Cu film front face diffuse the element for nitride formation contained in the aforementioned element content film for nitride formation, and is characterized by nitriding this element. Invention according to claim 8 with the process which forms the element content film for nitride formation, and the element content Cu alloy film for nitride formation one by one on a semiconductor substrate subsequently. It is characterized by including the process which forms a nitride film in this Cu alloy film front face by supplying on this substrate by making at least one of a hydrazine compound, an amide compound, an azide compound, and nitrogen ring compounds into source gas, and raising substrate temperature.

[0012] In invention of the claim 8 above-mentioned publication, invention according to claim 9 makes the aforementioned Cu alloy film front face diffuse the element for nitride formation contained in the aforementioned element content film for nitride formation, and the aforementioned Cu alloy film, and is characterized by nitriding this element. Invention according to claim 10 is characterized by the aforementioned hydrazine compound being at least one sort in dimethylhydrazine and a methylhydrazine in invention the above-mentioned claim 1 or given in nine.

[0013] Invention according to claim 11 is characterized by the aforementioned amide compound being at least one sort in a diethylamine and a dimethylamine in invention the above-mentioned claim 1 or given in ten. Invention according to claim 12 is characterized by the aforementioned azide compound being at least one sort in a diethyl azide and a dimethyl azide in invention the above-mentioned claim 1 or given in 11.

[0014] Invention according to claim 13 is characterized by the aforementioned nitrogen ring compound being at least one sort in triazine, an ethylamine, and a pyrrole in invention the above-mentioned claim 1 or given in 12. Invention according to claim 14 is characterized by the aforementioned refractory metal being one sort in Ti, Ta, W, Mo, and Nb in invention of the claim 5 above-mentioned publication.

[0015] Invention according to claim 15 is characterized by the aforementioned high-melting point metallic compounds being one sort in TiN, NbN, and MoN in invention of the claim 5 above-mentioned publication. Invention according to claim 16 is characterized by the aforementioned element for nitride formation being an element with which the diffusion in Cu forms a nitride quickly and easily in invention the above-mentioned claim 1 or given in 15.

[0016] Invention according to claim 17 is characterized by the aforementioned element for nitride formation being one sort in Ti, Nb, and Mo in invention the above-mentioned claim 1 or given in 16. Invention according to claim 18 is characterized by using at least one of heat, plasma, and light for the aforementioned nitriding method in invention the above-mentioned claim 1 or given in 17.

[0017]

[Function] N<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> the conventional method of applying heat in atmosphere and forming a nitride film in Cu alloy wiring front face — N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> since the very stable molecular structure is taken — N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> from — in order that making N dissociate may add no less than 550–800 degrees C elevated-temperature heat treatment, the above problems will arise Then, this invention person etc. makes source gas a hydrazine compound, an azide compound, an azide compound, and a nitrogen ring compound from a compound at low temperature paying attention to what is necessary being just to use the source gas which can dissociate N, as a result of inquiring wholeheartedly. The place which nitrided Cu alloy film front face which substrate temperature was raised [ front face ] and made Ti etc. contain, The nitride film of the for [ to Cu alloy film surface ] oxidization of Cu(s), such as TiN, and for diffusion prevention at low temperature with the substrate temperature of about 350 degrees C and the former more remarkable than 550–800 degrees C could be formed, and degradation of that, the wiring damage by heat can be made hard to produce etc. and an element property was able to be suppressed. Hereafter, it explains using a drawing concretely.

[0018] Drawing 1 is drawing showing the manufacture method of the semiconductor device concerning this invention. First, as shown in drawing 1 (a), after forming the layer insulation film 2 on a substrate 1, forming a refractory metal or the high-melting point metallic-compounds film 3 on the layer insulation film 2 and forming Cu alloy film 4 on a refractory metal or the high-melting point metallic-compounds film 3, the wiring mask 5 is formed. Next, after \*\*\*\*\*ing Cu alloy film 4 by reactive ion etching and forming Cu alloy wiring 4a using the wiring mask 5, the wiring mask 5 is exfoliated ( drawing 1 (b) ). Next, by performing heat nitriding, plasma nitriding, optical nitriding, etc. among a hydrazine compound, an amide compound, an azide compound, and a nitrogen ring compound, using at least one as source gas Ti which made the Cu alloy wiring 4a front face diffuse Ti contained in Cu alloy wiring 4a, and the front face was made to diffuse is nitrided, and the nitride films 6, such as TiN, are formed in a Cu alloy wiring 4a front face ( drawing 1 (c) ).

[0019] Since N must be made to have to dissociate and a nitriding reaction must be carried out from the above-mentioned source gas, although substrate temperature is raised in this invention as usual in the case of nitriding The temperature is conventional N<sub>2</sub>. NH<sub>3</sub> It is not necessary to make substrate temperature into 550–800 degrees C and an elevated temperature like [ when annealing ], and, in heat nitriding, in plasma and optical nitriding, substrate temperature can be substituted for the low temperature from 100-degree-C grade for substrate temperature before and after 350 degrees C. The problem which this generates in high temperature processing like before is solvable.

[0020] When nitriding treatment is performed like the above-mentioned, alloying elements, such as Ti contained in Cu alloy wiring 4a, spread and go to a wiring front face, and it is N<sub>2</sub> there. It reacts and the nitride films 6, such as TiN, are formed. Since an alloying element will diffuse Cu alloy wiring 4a at this time, it will be in the state almost near Cu film. Si which according to this

invention the nitride film 6 is wearing the front face of Cu alloy wiring 4a, and is formed on oxidization of Cu, and the nitride film 6, and SiO<sub>2</sub> etc. — since diffusion with a film can be prevented and also a refractory metal or the high-melting point metallic-compounds film 3 is formed in the interface of Cu of the layer insulation film 2 and Cu alloy wiring 4a, a reaction with the layer insulation film 2 of Cu alloy wiring 4a can also be prevented

[0021] Moreover, in this invention, if the alloying element in Cu alloy wiring 4a is spread to a wiring front face and forms the nitride film 6, Cu alloy wiring 4a after diffusion can be made low resistance rather than Cu alloy wiring 4a before diffusion. About this, as shown in drawing 2, resistance of the wiring [ example / of comparison ] of this invention after heat nitriding has fallen remarkably so that the resistance change result before and behind heat nitriding of the Cu-10%Ti wiring in the example of comparison used for source gas may show this invention which used CH<sub>3</sub> HNNH<sub>2</sub> (dimethylhydrazine) for source gas, and helium. It is proving that Ti was spread more and this invention nitrided after heat nitriding rather than the example of comparison after this. In addition, in this drawing 2, it is a result at the time of using Cu-10%Ti (800nm)/SiO<sub>2</sub> (400nm) for wiring structure.

[0022]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained with reference to a drawing. this example is explained using drawing 1. First, the layer insulation film 2 of about 400nm of thickness is formed on a substrate 1 by CVD etc. At this time, it is SiO<sub>2</sub> in an insulator layer 2. PSG and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> It uses. Then, the high-melting point metallic-compounds films 3, such as TiN, are formed about 50nm of thickness on the layer insulation film 2 by the spatter etc. At this time, a spatter is 3.8mTorr(s) and Ar/N<sub>2</sub>. Atmosphere, Power It carries out under 4kW conditions. Next, Cu alloy film 4 which consists of Cu-10%Ti etc. on the TiN high-melting point metallic-compounds film 3 by the spatter etc. is formed about 800nm of thickness. At this time, a spatter is for example, 7.2mTorr(s), Ar atmosphere, and Power. It carries out under 4kW conditions. In addition, it will not be limited to this, the diffusion rate of this invention in Cu is quick, and if a nitride is formed easily, other elements will be sufficient as it, for example, Nb will also be available for it, although the alloy film which added Ti was used for Cu as an example in this example. Next, it is SiO<sub>2</sub> in order to form the wiring mask 5 on Cu alloy film 4 which consists of formed Cu-10%Ti. A film, a SiN film, etc. are formed. At this example, it is bias efficient consumer response-CVD-SiO<sub>2</sub>, for example. 400nm of films is formed. In addition, you may form the membrane formation method by P-CVD. This SiO<sub>2</sub> It is SiO<sub>2</sub> after film membrane formation and in the usual photograph process. It is SiO<sub>2</sub>, forming a resist pattern on a film and using this resist pattern as a mask. A resist pattern is exfoliated, after \*\*\*\*\*ing a film and forming the wiring mask 5 (drawing 1 (a)).

[0023] Next, using the wiring mask 5, Cu alloy film 4 is \*\*\*\*\*ed by reactive ion etching, and Cu alloy wiring 4a is formed. At this time, etching is the substrate temperature of 250 degrees C, SiCl<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>. It etches by impressing RF power 400W under mixed gas and the conditions of 2.6x10<sup>-2</sup>Torr. Then, the wiring mask 5 is exfoliated ( drawing 1 (b)).

[0024] Then, CH<sub>3</sub> HNNH<sub>2</sub> (dimethylhydrazine) sccm, helium Under the conditions of 100sccm and 1Torr, substrate temperature is raised to 350 degrees C, and heat treatment for 15 minutes is performed. With this heat treatment, Ti in Cu alloy wiring 4a which consists of Cu-10%Ti spreads and goes to a wiring front face, and it is N<sub>2</sub> in atmosphere there. It reacts and the TiN film 6 which is the nitride of Ti is formed ( drawing 1 (c)). Since most diffuses Ti in Cu alloy wiring 4a on a front face at this time, wiring 4a will be in the state almost near Cu simple substance. As mentioned above in drawing 2, diffusion of Ti is understood also from the specific resistance falling, and as shown in drawing 3 - drawing 5, it is understood also from the result which investigated the depth direction element distribution of the surface layer of Cu alloy wiring 4a using the surface depth direction elemental analysis (AES). Drawing 3 shows the depth direction elemental-analysis result of the surface layer by AES in Cu alloy wiring after deposition here. Drawing 4 shows the depth direction elemental-analysis result of the surface layer by AES in Cu alloy wiring in which this invention carried out dimethylhydrazine processing (500 degrees C, 15 minutes, 1Torr). Drawing 5 shows the depth direction elemental-analysis result of the surface layer by AES in Cu alloy wiring in which the example of comparison carried out helium

processing (500 degrees C, 15 minutes, 1Torr). Thus, it can be made hard to react with the insulator layer formed on an insulator layer 2 or the nitride film 6, while being able to carry out Cu of Cu wiring 4a that it is hard to oxidize, since the wiring structure which surrounded the circumference of Cu wiring 4a by the TiN high-melting point metallic-compounds film 3 and the TiN nitride film 6 can be formed in this example, or to diffuse in it.

[0025] Moreover, PSG, P-SiO<sub>2</sub>, and the spatter SiO<sub>2</sub> which the poor contact considered as a wiring damage by heat treatment, the defect of barrier property, and junction leak can be prevented in this example since etching and nitriding can be performed at remarkable low temperature, and also can form the insulator layer which covers wiring 4a and the nitride film 6 at low temperature. If it uses, it can low-temperature-ize in a total process.

[0026] In addition, what is necessary is to use nitrogen ring compounds, such as azide compounds, such as amide compounds, such as a diethylamine, and a diethyl azide, and triazine, and just to, use at least one of a hydrazine compound, an amide compound, an azide compound, and nitrogen ring compounds in short, although the above-mentioned example explained the case where hydrazine compounds, such as dimethylhydrazine, were used for the source gas of the nitriding treatment of Cu alloy wiring 4a.

[0027] Although the above-mentioned example explained the case where diffused Ti in Cu alloy film 4 which made Ti etc. contain etc., and the nitride films 6, such as TiN, were formed. You may constitute so that element content films for nitride formation, such as Ti, are formed in the bottom of Cu film which does not contain the element for nitride formation, even Cu film front face may be made to diffuse Ti etc. through Cu film from this element content film for nitride formation and the nitride films 6, such as TiN, may be formed. Moreover, you may constitute so that the element content film for nitride formation is formed in the bottom of Cu alloy film 4 containing the element for nitride formation, the front face of Cu alloy wiring 4a may be made to diffuse elements for nitride formation, such as Ti, from the film of these both and the nitride films 6, such as TiN, may be formed.

[0028] Although the above-mentioned example formed in the bottom of Cu alloy film 4 the high-melting point metallic-compounds film 3 which consists of TiN, it may form high-melting point metal membranes, such as Ti, Ta, W, Mo, and Nb. Moreover, although Ti was used for the element for nitride film 6 formation, the element with which the diffusion in Cu forms the nitride film 6 quickly and easily may be desirable, and Nb, Mo, etc. are sufficient as it. Moreover, although heat nitriding was used for the nitriding method, plasma nitriding, optical nitriding, etc. may be used and you may carry out, combining these suitably.

[0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, a nitride film can be formed in Cu alloy wiring front face at low temperature, and it is effective in the ability to suppress degradation of that the wiring damage by heat can be made hard to produce, etc. and an element property.

---

[Translation done.]